

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-133263

(43)Date of publication of application : 12.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 10/40

(21)Application number : 10-302257

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.10.1998

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASANORI  
NISHIMURA KATSUNORI  
KASAI MASAHIRO  
ANDO HISASHI  
MURANAKA TADASHI

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a spinel manganese oxide type positive electrode battery that has a long high-temperature life involving applicability to power storage or the like.

SOLUTION: The lithium secondary battery consists of a positive electrode of spinel manganese oxide represented by  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Me}_y\text{O}_4$  where Me represents Co or Cr,  $0 \leq x < 0.15$  and  $0 \leq y < 0.4$ , a negative electrode adapted to absorb or release Li, and a nonaqueous electrolyte including lithium salt. The positive electrode consisting of the spinel manganese oxide, a binding agent and a conductive agent has a mix density of from 2.5 to 3.1 g/cm<sup>3</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3107300

[Date of registration] 08.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133263

(P2000-133263A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

10/40

10/40

Z

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-302257

(22) 出願日

平成10年10月23日 (1998. 10. 23)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 西村 勝憲

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電力貯蔵などに適応可能な高温で長寿命のスピネル型マンガン酸化物正極の電池の提供。

【解決手段】  $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Me_yO_4$  (MeがCoまたはCrで、 $0 \leq x < 0.15$ 、 $0 \leq y < 0.4$ を示す) で表わされるスピネル型マンガン酸化物の正極、Liを吸蔵放出する負極、および、リチウム塩を含む非水電解液で構成されたリチウム二次電池であって、スピネル型マンガン酸化物、結着剤および導電剤で構成される前記正極の合剤密度が  $2.5 \sim 3.1 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とするリチウム二次電池。

## 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Me}_y\text{O}_4$  (MeがCoまたはCrで、 $0 \leq x < 0.15$ 、 $0 \leq y < 0.4$ を示す) で表わされるスピネル型マンガン酸化物の正極、Liを吸蔵放出する負極、および、リチウム塩を含む非水電解液で構成されたリチウム二次電池であって、スピネル型マンガン酸化物、結着剤および導電剤で構成される前記正極の合剤密度が $2.5 \sim 3.1 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 黒鉛または／および非晶質炭素材を負極活物質とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 請求項1に記載の電池を電源として用いたことを特徴とする電力貯蔵システム。

【請求項4】 請求項1に記載の電池を電源として用いたことを特徴とする電気車両。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 情報化社会の発達に伴ってパソコン、携帯電話等の普及が、今後ますます増大することが予想されるが、これに伴い携帯用機器の電源である電池の高エネルギー密度化、高容量化がますます要求されている。

【0003】 非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電池電圧が高く高エネルギー密度であるため、開発が盛んであり、実用化されつつある。しかしながら、長時間使用と云うユーザー要求もあり、パソコン、携帯電話、携帯用ビデオ機器等の電源として電池を搭載するには、さらなる電池容量、エネルギー密度の向上および長寿命化が必要である。

【0004】 一方、携帯用機器以外の用途については、電力貯蔵用、電気車両等の電源が考えられるが、これら用途に適用するには電池の大型化および長寿命化が重要課題である。

【0005】 携帯用機器用、電気車両、電力貯蔵用等のいずれの用途においても、電池の使用環境は今後ますます厳しいものになると予想される。例えば、パソコンにおいては集積度の向上により発熱量は増加し、電池はこれまでより高温の環境に晒される傾向にある。

【0006】 一方、電気車両や電力貯蔵用等の電池の場合も、外気の影響をともに受け、高温の厳しい環境に置かれることになる。リチウム二次電池の応用範囲を今後拡大するには高温での特性、特に、寿命特性の向上が不可欠である。従来より電池の容量、充放電特性に関しては種々検討されている。例えば、電極の活物質の塗付量を特定して放電特性を向上させる手段(特開平1-120777号公報)が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 現在、正極にLiCo

(2)

特開2000-133263

## 2

$\text{O}_2$ を用いた電池が市販されているが、資源量が少ないこと、材料コストが高いことから、Mn系の材料を用いた電池の開発が電気車両、電力貯蔵用の電源の大形電池において望まれている。しかし、Mn系の材料は特に高温では電解液へMnが溶出しやすく容量低下が激しい。このためMn系の電池はサイクル寿命が著しく短く、これが実用化を図る上でのネックになっている。こうした高温での寿命特性を向上させることが電気車両、電力貯蔵用などの大形電池の実用化を図る上で不可欠である。

【0008】 本発明の目的は、上記の課題を解決し、高温で長寿命なリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

【0010】 (1)  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Me}_y\text{O}_4$  (MeがCoまたはCrで、 $0 \leq x < 0.15$ 、 $0 \leq y < 0.4$ を示す) で表わされるスピネル型マンガン酸化物の正極、Liを吸蔵放出する負極、および、リチウム塩を含む非水電解液で構成されたリチウム二次電池であって、スピネル型マンガン酸化物、結着剤および導電剤で構成される前記正極の合剤密度が $2.5 \sim 3.1 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするリチウム二次電池。

【0011】 (2) 黒鉛または／および非晶質炭素材を負極活物質とする前記のリチウム二次電池。

【0012】 (3) 前記の電池を電源として用いた電力貯蔵システムまたは電気車両。

## 【0013】

【発明の実施の形態】 前記一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Me}_y\text{O}_4$  (MeがCoまたはCrで、 $0 \leq x < 0.15$ 、 $0 \leq y < 0.3$ ) で表わされるスピネル型マンガン酸化物正極、Liを吸蔵放出できる負極、および、リチウム塩を含む非水電解液で構成されたリチウム二次電池であって、スピネル型マンガン酸化物、結着剤および導電剤から構成される前記正極の合剤密度を $2.5 \sim 3.1 \text{ g/cm}^3$ としたリチウム二次電池は、高温でサイクル特性の良好なものを提供することができる。

【0014】 上記の電池の負極としては、非晶質系炭素材、黒鉛系炭素材等が好適である。

【0015】 上記非水電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホオキシド、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメ

## 3

トキシエタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノンおよびこれらのハロゲン化物より選ばれた少なくとも1種の非水溶媒に、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムより選ばれた少なくとも1種のリチウム塩を溶解させた有機電解液、あるいは、リチウムイオンの伝導性を有する固体電解質、ゲル状電解質あるいは熔融塩等一般に炭素系材料、リチウム金属、あるいはリチウム合金を負極活物質として用いた電池で使用される周知の電解質を溶解した電解液を用いることができる。

【0016】また、電池の構成上、必要に応じて微孔性セパレータを用いることができる。

【0017】本発明による上記電池の用途は特に限定されないが、例えば、電気車両、電力貯蔵用システム、宇宙機器用などの電源として使用できる。

【0018】また、パソコン、携帯電話などの携帯用機器の電源としても使用可能である。以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

【0019】〔実施例1〕 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ の正極活物質、導電剤の黒鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデンを88:7:5の重量比で混合し、らいかい機で60分間混練後、厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布した。

【0020】また、負極活物質として人造黒鉛を、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用い、93:7の重量比で混合し、正極と同様にして混練後、厚さ20 $\mu\text{m}$ の銅箔に塗布した。

【0021】乾燥後、正、負の塗布電極はプレス機で圧延成形した。このとき正極合剤（スピネル型マンガ氧化物、導電剤、結着剤より構成）の密度が2.4、2.6、2.8、3.0、および、3.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにプレス圧を調節した。

【0022】上記の各電極に端子をスポット溶接した後、100℃で5時間真空乾燥した。これら正極と負極を微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して積層し、これを渦巻き状に捲回したものを電池缶に格納した。負極端子は電池缶に溶接し、正極端子は電池蓋に溶接した。

【0023】電解液としては $\text{LiPF}_6$ を濃度1 $\text{mol}/\text{l}$ になるようエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解したものをを用い、上記電池缶内に注入した。注入後、電池蓋をかしめて円筒形電池を作製した。

【0024】電池は0.2Cの電流で4.2Vまで充電後、0.2Cの電流で2.8Vまで放電する充放電試験を行い、容量およびサイクル寿命を評価した。なお、試験

(3)

特開2000-133263

## 4

温度は50℃とした。容量維持率（各々のサイクルの容量を初サイクルの容量で割った数値）で各電池の寿命を評価した。その結果を図1に示す。

【0025】図中（A）、（B）は正極合剤の密度が2.4、3.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ のもの、密度が2.6、2.8、3.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ のものについてはそれぞれ（1）、（2）、（3）で示した。

【0026】電池（1）、（2）は、電池（3）に比較してサイクル特性が若干良好であり、密度は2.6~2.8の $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲が好適である。密度が2.4 $\text{g}/\text{cm}^3$ と低い電池（A）は、150サイクルで容量維持率が75%程度であった。

【0027】密度が低い場合、電極の含有する電解液量が多く、また、スピネルマンガ氧化物と電解液の接触面積も大きく、Mnが電解液に溶出し易くなるものと思われる。このため容量が低下しサイクル特性が悪くなるものと推定される。

【0028】一方、密度が3.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ と最も高い電池（B）は200サイクルで75%程度であった。該電池が十分なサイクル特性が発揮できなかったのは、密度が高すぎ電極反応に十分なスピネルマンガ氧化物と電解液の接触面積が得られなかったためと推定される。

【0029】密度が2.6、2.8、3.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ の電池（1）、（2）および（3）は、250サイクルでいずれも80%の容量維持率を有しており、良好なサイクル特性を示した。

【0030】〔実施例2〕正極活物質に $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を用い、実施例1と同様にして電極を作製した。負極活物質には非晶質炭素を用い、実施例1と同様の方法で作製した。得られた正、負の電極を用い、実施例1と同じ手順で電池を組み立てた。なお、本実施例では、電解液として $\text{LiPF}_6$ を濃度1 $\text{mol}/\text{l}$ になるようにプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に溶解したものをを用いた。

【0031】容量、サイクル特性も実施例1と同様の条件で評価した。評価結果を図2に示す。電極密度が2.4 $\text{g}/\text{cm}^3$ と最も低い電池（C）と、密度が3.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ と最も高い電池（D）は、十分なサイクル特性を示さなかったが、電極密度が2.6、2.8、3.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ のものをを用いた電池（4）、（5）、（6）はいずれも良好なサイクル特性を示した。

【0032】〔実施例3〕正極活物質に $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ を用い実施例1と同じ方法で正極を作製した。負極活物質には非晶質炭素を用い、実施例2と同様に電池を組み立てた。容量、サイクル特性も実施例1と同様に50℃で評価した。

【0033】電極密度が2.4 $\text{g}/\text{cm}^3$ と最も低い電池および密度が3.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ と最も高い電池は、いずれも150サイクルで容量維持率が80%に満たなかった。一方、電極密度が2.6、2.8、3.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ の

50

## 5

正極を用いた電池は、250サイクルを超えても80%以上の容量維持率を保っており、良好なサイクル特性を示した。

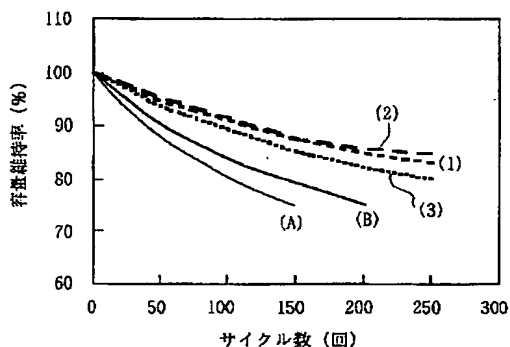
【0034】〔実施例4〕実施例1と同様の方法で、密度 $2.4\text{ g/cm}^3$ の正極を用いた電池を8本、密度 $2.8\text{ g/cm}^3$ の正極を用いた電池を8本各々作製した。8本の電池をそれぞれ直列に接続し、組電池を構成した。

【0035】これら組電池のサイクル試験は、単電池と同様に0.2Cの電流で、充電時は組電池の中のいずれかの電池が4.2Vに達すると充電停止に、また、放電時はいずれかの電池が2.8Vに達すると放電停止とする方法で行った。なお、試験温度は50℃とした。

【0036】密度 $2.8\text{ g/cm}^3$ の正極を用いた組電池は200サイクルを超えても80%強の容量維持率を示したが、 $2.4\text{ g/cm}^3$ の正極の組電池では100サイ

【図1】

図 1



## (4)

特開2000-133263

## 6

クルで75%程度の容量維持率であった。

【0037】本発明の電池は、上記のように組電池を構成しても高温特性は良好であり、電気車両、電力貯蔵システムの電源として好適であることが分かった。

【0038】

【発明の効果】本発明の前記スピネル型マンガン酸化物を正極とすることで、高温でサイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供することができる。

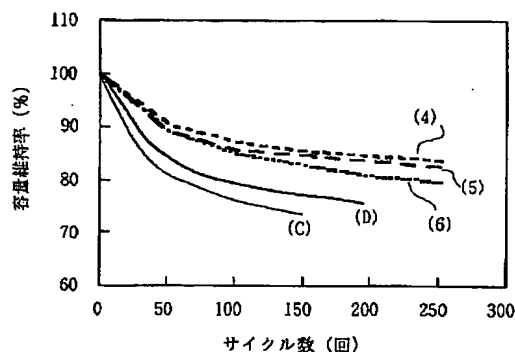
【図面の簡単な説明】

10 【図1】スピネル型マンガン酸化物正極と黒鉛負極で構成した電池の容量維持率とサイクルとの関係を示すグラフである。

【図2】スピネル型マンガン酸化物正極と非晶質炭素負極で構成した電池の容量維持率とサイクルとの関係を示すグラフである。

【図2】

図 2



【手続補正書】

【提出日】平成11年9月3日（1999.9.3）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 リチウム二次電池

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Me}_y\text{O}_4$ （MeがCoまたはCrで、 $0 \leq x < 0.15$ 、 $0 \leq y < 0.4$ を示す）で表わされるスピネル型マンガン酸化物の正極、Liを吸蔵放出する負極、および、リチウム塩を含む非水

電解液で構成されたリチウム二次電池であって、スピネル型マンガン酸化物、結着剤および導電剤で構成される前記正極の合剤密度が $2.6 \sim 2.8\text{ g/cm}^3$ で、黒鉛または／および非晶質炭素材を負極活物質とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】〔1〕  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Me}_y\text{O}_4$ （MeがCoまたはCrで、 $0 \leq x < 0.15$ 、 $0 \leq y < 0.4$ を示す）で表わされるスピネル型マンガン酸化物の正極、Liを吸蔵放出する負極、および、リチウム塩を含む非水電解液で構成されたリチウム二次電池であって、スピネル型マンガン酸化物、結着剤および導電剤で構成される前記正極の合剤密度が $2.6 \sim 2.8\text{ g/cm}^3$

<sup>3</sup>で、黒鉛または／および非晶質炭素材を負極活物質とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】削除

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【発明の実施の形態】前記一般式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Me_yO_4$  (MeがCoまたはCrで、 $0 \leq x < 0.15$ 、 $0 \leq y < 0.3$ ) で表わされるスピネル型マンガン酸化物正極、Liを吸蔵放出できる負極、および、リチウム塩を含む非水電解液で構成されたリチウム二次電池であって、スピネル型マンガン酸化物、結着剤および導電剤から構成される前記正極の合剤密度を $2.6 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$ としたリチウム二次電池は、高温でサイクル特性の良好なものを提供することができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】密度が $2.6$ 、 $2.8 \text{ g/cm}^3$ の電池

(1)、(2)は、250サイクルでいずれも85%の容量維持率を有しており、良好なサイクル特性を示した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】容量、サイクル特性も実施例1と同様の条件で評価した。評価結果を図2に示す。電極密度が $2.4 \text{ g/cm}^3$ と最も低い電池(C)と、密度が $3.2 \text{ g/cm}^3$ と最も高い電池(D)は、十分なサイクル特性を示さなかったが、電極密度が $2.6$ 、 $2.8 \text{ g/cm}^3$ のものをを用いた電池(4)、(5)は良好なサイクル特性を示した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】電極密度が $2.4 \text{ g/cm}^3$ と最も低い電池および密度が $3.2 \text{ g/cm}^3$ と最も高い電池は、いずれも150サイクルで容量維持率が80%に満たなかった。一方、電極密度が $2.6$ 、 $2.8 \text{ g/cm}^3$ の正極を用いた電池は、250サイクルを超えても85%の容量維持率を保っており、良好なサイクル特性を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 葛西 昌弘

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 安藤 寿

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL06 AM02 AM07

DJ16 HJ02 HJ08